



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKE NAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 199 18 267 A 1**

(51) Int. Cl. 7:

**C 11 D 10/00**

C 11 D 3/00

C 11 D 3/48

C 11 D 3/50

C 11 D 3/37

C 11 D 1/02

C 11 D 1/88

(21) Aktenzeichen: 199 18 267.1

(22) Anmeldetag: 22. 4. 1999

(43) Offenlegungstag: 26. 10. 2000

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Giesen, Brigitte, 40625 Düsseldorf, DE; Zaika, Dagmar, Dr., 40822 Mettmann, DE; Wortmann, Marion, 40589 Düsseldorf, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE	36 15 514 A1
US	490 85 233
US	54 41 660
EP	65 3, 485 A1
EP	4 14 282 A1
EP	2 54 447 A2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Handgeschirrspülmittel mit Mikrokapseln

(55) Ein genau dosierbares, ausgezeichnet reinigendes, hautverträgliches, temperatur- und lagerstabiles, gießfähiges Handgeschirrspülmittel sollte bereitgestellt werden, indem die ggf. physikalisch oder chemisch inkompatiblen bzw. empfindlichen Inhaltsstoffe in temperatur-, lager- und transportstabilen, leicht handhabbarer und optisch ansprechender Form eingearbeitet sind und die diese erst unmittelbar vor oder während der Anwendung freisetzen. Dies wird erreicht durch ein verdicktes, wäßriges, tensidhaltiges Mittel mit Aniontensid, Amphotensid, Polymer und Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Inhaltsstoffe des Handgeschirrspülmittels ganz oder teilweise eingeschlossen sind.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft verdickte wäßrige tensidhaltige Mittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, mit Aniontensid, Amphotensid, Polymer und Mikrokapseln.

5 Versucht man, mit herkömmlichen Mitteln bestimmte Wirkstoffe (u. a. Hautgefühlverbessernde oder pflegende Additive, wie z. B. Liposome, Proteine, Vitamine, Pflanzenextrakte, usw.; leistungssteigernde Additive, wie z. B. Essigsäure, usw.; antibakterielle Additive, wie z. B. Milchsäure, Benzoesäure, usw.; Esthetics verbessernde Additive, wie z. B. Parfümöl, Farbstoffe, usw.) in ein genau dosierbares, ausgezeichnet reinigendes, hautverträgliches, temperatur- und lagerstabiles, gießfähiges und ökologisch besonders verträgliches Handgeschirrspülmittel einzuarbeiten, so kann es – durch 10 unmittelbare Einwirkung der Tensidkomponenten auf den Wirkstoff – schnell zu Wirkungsverlusten (z. B. bei Liposomen) kommen. Ein anderes Problem stellen Schwierigkeiten bei der stabilen Einarbeitung von Wirkstoffen in die Spülmittelformulierung (z. B. bei Parfüms oder antibakteriellen Wirkstoffen), Verfärbungen (z. B. bei Pflanzenextrakten oder Proteinen), Geruchsprobleme (z. B. bei Zusatz von Essig, antibakteriellen Wirkstoffen oder Pflanzenextrakten) oder Unverträglichkeiten zwischen der Wirkstoffkomponente und dem Spülmittel dar.

15 Eine elegante Methode zur Einarbeitung empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler sowie flüchtiger Inhaltsstoffe besteht im Einsatz von Mikrokapseln, in denen diese Inhaltsstoffe lager- und transportstabil eingeschlossen sind und aus denen sie zur bzw. bei der Anwendung mechanisch, chemisch, thermisch oder enzymatisch freigesetzt werden.

20 Mikrokapseln sind mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material (Wirkstoff) niederschlagen. Hierbei wird der Wirkstoff von einer festen Membran schalenartig umhüllt (Mikrokapsel im engeren Sinne) oder von einer Matrix eingeschlossen (Mikrosphäre oder Sphäre). Im folgenden wird für beide Varianten der Begriff Mikrokapsel im zusammenfassenden Sinne verwendet oder ggf. beide Begriffe nebeneinander gestellt. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Auf diese Weise 25 können z. B. Benzin, Wasser, Alkohol, Pharmazeutika, Lösungsmittel, Vitamine, Enzyme, flüssige Kristalle, Lebensmittelaromen und Parfüms in eine Trockenmasse umgewandelt werden, die nicht eintrocknen kann. Die Mikroverkapselung findet Verwendung z. B. für Parfümpulver, die als Mikrokapseln in der Handhabung bequemer und länger wirksam sind.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 22 15 441 (Unilever N. V.) sind wäßrige flüssige Geschirrspülmittel mit 20 bis 45 Gew.-% anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, 3 bis 10 Gew.-% Elektrolyt und 1 bis 4000 µm durchmessenden Kapseln aus den Polymeren Carrageenan, Polyvinylalkohol oder Celluloseether bekannt, wobei das Polymere und die Elektrolytkonzentration so ausgewählt sind, daß die Stabilität der Kapseln in dem Mittel sowie die Auflösung der Kapseln beim Verdünnen mit Wasser gewährleistet sind. Ein solches Geschirrspülmittel enthält beispielsweise 10 Gew.-% Kapseln mit einem Durchmesser von 4000 µm, 25 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfat, 5 Gew.-% Kokosmonoethanolamid, 7 Gew.-% Natriumsulfat, 1,5 Gew.-% synthetischem Ton oder 5 Gew.-% Kapseln mit einem Durchmesser von 35 4000 µm, 20 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat, 5 Gew.-% Natrium-C<sub>14-18</sub>-α-olefinsulfonat, 5 Gew.-% Laurinsäurediethanolamid, 7 Gew.-% Natriumxylosulfonat, 3 Gew.-% Ethanol, 1 Gew.-% Kaliumchlorid, 1 Gew.-% synthetischem Ton und 0,2 Gew.-% EDTA.

Die DE 36 15 514 A1 (Lion Corp.) offenbart ein wäßriges Handgeschirrspülmittel mit 22 Gew.-% Natrium-α-olefinsulfonat, 6 Gew.-% Magnesiumalkylbenzolsulfonat, 2 Gew.-% Natriumsulfat, 0,725 Gew.-% Natriumchlorid, 3 Gew.-% Ethanol, 0,5 Gew.-% Duftstoff und 1,5 Gew.-% duftstoffhaltige Mikrokapseln einer Größe von 200 bis 500 µm, die sich beim Verdünnen mit Wasser auflösen.

Die britische Patentschrift 1 471 406 (Unilever Ltd.) betrifft flüssige wäßrige Waschmittel, die mindestens 2 Gew.-% Triethanolaminlaurylsulfat und insgesamt 8 bis 50 Gew.-% Tensid sowie 0,5 bis 2 Gew.-% wasserlösliche quervernetzte Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von mehr als 1.000.000 und 0,1 bis 5 Gew.-% suspendierte Phase, z. B. 45 sphäroidale Kapseln mit einem Durchmesser von 0,1 bis 5 mm, enthalten und einen pH-Wert von 5,5 bis 11 aufweisen.

Der Erfundung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein genau dosierbares, ausgezeichnet reinigendes, hautverträgliches, temperatur- und lagerstabiles, gießfähiges Handgeschirrspülmittel bereitzustellen, in dem die ggf. physikalisch oder chemisch inkompatiblen bzw. empfindlichen Inhaltsstoffe in temperatur-, lager- und transportstabilen, leicht handhabbarer und optisch ansprechender Form eingearbeitet sind und die diese erst unmittelbar vor oder während der Anwendung freisetzen.

50 Gegenstand der Erfindung ist ein verdicktes wäßriges tensidhaltiges Mittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, enthaltend Aniontensid, Amphotensid, Polymer und Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Inhaltsstoffe des Mittels ganz oder teilweise eingeschlossen sind.

Im Unterschied zu den auf das gesamte Handgeschirrspülmittel bezogenen Inhaltsstoffen ist mit den Wirkstoffen lediglich deren in den Mikrokapseln enthaltene Teil gemeint. Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfundungsgemäßen Mittels als Handgeschirrspülmittel.

Neben Geschirr vermögen die Mittel aber ebenso gut auch andere harte Oberflächen aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall in Haushalt und Gewerbe zu reinigen. Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des erfundungsgemäßen Mittels als Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

60 Die Kombination von Aniontensid und Amphotensid bewirkt einerseits eine besonders vorteilhafte Reinigungswirkung sowie andererseits in Verbindung mit dem Polymer eine räumlich besonders stabile Suspension der Mikrokapseln. Somit ist der ansonsten übliche Einsatz größerer Mengen an Elektrolytsalz zur Stabilisierung der Mikrokapseln nicht erforderlich. Sichtbare Mikrokapseln erlauben ein besonders genaues, reproduzierbares Dosieren durch Abzählen der in der dosierten Menge des Handgeschirrspülmittels enthaltenen Mikrokapseln.

65 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlichen Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfundungsgemäße Lehre auf sie zu be-

schränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohle bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

Wann immer im folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, daß das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Die Angabe INCI bedeutet, daß es sich bei der nachfolgenden – oder ggf. vorangehenden – Bezeichnung um einen Namen gemäß dem International Dictionary of Cosmetic Ingredients von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA) handelt. Die Angabe CAS bedeutet, daß es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

5

10

### Polymer

Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche polymere Verdicker.

15

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummien, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z. B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z. B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat. Ein bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von  $2-15 \times 10^6$  produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol® erhältlich ist, z. B. als cremefarbenes Pulver Keltrol® T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol® RD (Readily Dispersable).

20

Geeignete Acrylsäure-Polymer sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u. a. von der Fa. BF Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z. B. Carbopol® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000).

30

Besonders geeignete Polymere sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymeren von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymeren von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® erhältlich sind, z. B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn® 33 (vernetzt), Acusol® 810 und Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrithrs vernetzten Copolymeren von C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BF Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z. B. das hydrophobierte Carbopol® ETD 2623 und Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol® AQUA 30 (früher Carbopol® EX 473).

35

Der Gehalt an Polymer beträgt üblicherweise zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel wird wesentlich über den Polymergehalt eingestellt bzw. gesteuert, wobei die erforderlichen Mengen können von Polymer zu Polymer unterschiedlich sein können. Auch die verwendete Tensidzusammensetzung spielt in der Mengenwahl eine Rolle.

40

50

### Tenside

Als Tenside enthält das erfindungsgemäße Handgeschrirrspülmittel eine Kombination von mindestens einem Anionentensid mit mindestens einem Amphotensid. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten. Insgesamt verwendet man die Tenside üblicherweise in Mengen von 0,2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% und äußerst bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%.

55

In einer Ausführungsform, die für eine höhere Anwendungskonzentration von beispielsweise etwa 0,8 g des erfindungsgemäßen Mittels pro Liter Spülflotte bevorzugt sind, beträgt der Tensidgehalt üblicherweise 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 14 bis 25 Gew.-%.

60

In einer konzentrierten Ausführungsform, die für eine geringere Anwendungskonzentration von beispielsweise etwa 0,4 g des erfindungsgemäßen Mittels pro Liter Spülflotte bevorzugt wird, beträgt der Tensidgehalt dagegen üblicherweise 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-%, insbesondere 38 bis 52 Gew.-%.

65

### Anionentenside

Anionische Tenside gemäß der Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fetalkoholsulfate, Fetalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfo-

# DE 199 18 267 A 1

nate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Lingninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminokansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholethersulfate. Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerketigten Alkoholen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade. Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niedereethoxylierte Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 1,3 EO.

Vorzugsweise werden die anionischen Tenside, insbesondere Fettalkoholethersulfate, in Mengen von 0,2 bis 49,8 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 8 bis 40 Gew.-% und äußerst bevorzugt 10 bis 36 Gew.-%.

In einer besonderen Ausführungsform der erfundungsgemäßen Lehre enthält das Mittel als alleiniges oder vorzugsweise zusätzliches Aniontensid, insbesondere in Kombination mit Fettalkoholethersulfaten, Fettalkoholsulfate, wobei vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Fettalkoholsulfate enthalten sind.

20

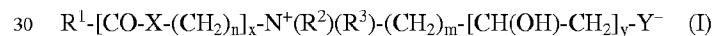
## Amphotenside

Zu den Amphotensiden (zwitterionischen Tensiden), die erfundungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Aminoxide, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside.

25

## Betaine

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,



in der

$R^1$  ein gesättigter oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest,

35 X NH, NR<sup>4</sup> mit dem C<sub>1-4</sub>-Alkylrest R<sup>4</sup>, O oder S,  
n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,  
x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

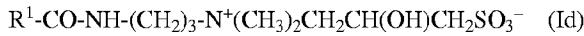
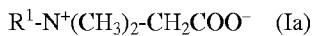
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z. B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

40 m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,  
y 0 oder 1 und

Y COO, SO<sub>3</sub>, OPO(OR<sup>5</sup>)O oder P(O)(OR<sup>5</sup>)O, wobei R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel I mit einer Carboxylatgruppe (Y = COO<sup>-</sup>), heißen auch Carbobetaine.

45 Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (Ia), die Alkylamidobetaine der Formel (Ib), die Sulfobetaine der Formel (Ic) und die Amidosulfobetaine der Formel (Id),



55

in denen R<sup>1</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Ia) und (Ib), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ib).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinat, Dihydroxyethyl Soy Glycinat, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinat, Dihydroxyethyl Tallow Glycinat, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl

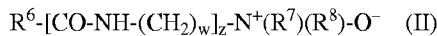
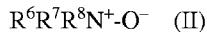
Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypropyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamido-propyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine.

5

### Aminoxide

Zu den erfundungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel II,

10



in der  $\text{R}^5$  ein gesättiger oder ungesättigter  $\text{C}_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $\text{C}_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $\text{C}_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $\text{C}_{12-14}$ -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylalidoalkylengruppe  $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_z$  und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_z$ , an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,  $\text{R}^7, \text{R}^8$  unabhängig voneinander ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z. B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

15

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide.

20

25

30

35

### Alkylamidoalkylamine

Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),



40

in der  $\text{R}^9$  ein gesättiger oder ungesättigter  $\text{C}_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $\text{C}_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $\text{C}_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $\text{C}_{12-14}$ -Alkylrest,

45

$\text{R}^{10}$  ein Wasserstoffatom H oder ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylrest, vorzugsweise H, i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,  $\text{R}^{11}$  ein Wasserstoffatom H oder  $\text{CH}_2\text{COOM}$  (zu M s. u.), j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1, k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, l 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,

45

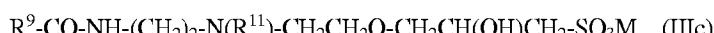
Z CO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OPO}(\text{OR}^{12})$  oder  $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{12})$ , wobei  $\text{R}^{12}$  ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylrest oder M (s. u.) ist, und M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z. B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

50

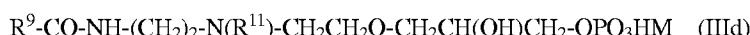
Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,



55



60



in denen  $\text{R}^{11}$  und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

65

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiace-

# DE 199 18 267 A 1

tate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermanphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

15

## Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),

20  $R^{13}\text{-NH-CH}(R^{14})\text{-(CH}_2\text{)}_u\text{-COOM}'$  (IV)

in der  $R^{13}$  ein gesättiger oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest,  
 25  $R^{14}$  ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, vorzugsweise H,  
 u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und  
 M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z. B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist, alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),

20  $R^{15}\text{-N-}[(\text{CH}_2)_v\text{-COOM}'']_2$  (V)

30 in der  $R^{15}$  ein gesättiger oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest,  
 v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und  
 M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z. B. protoniertes Mono-,  
 35 Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z. B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,  
 und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),

40  $R^{16}\text{-N(R}^{17}\text{)-CH(R}^{18}\text{)-COOM}''$  (VI)

in der  $R^{16}$  ein gesättiger oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest,  
 R<sup>17</sup> ein Wasserstoffatom oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z. B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,  
 45 R<sup>18</sup> den Rest einer der 20 natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren H<sub>2</sub>NCH(R<sup>18</sup>)COOH, und  
 M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z. B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),

50  $R^{13}\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}'$  (IVa)

in der  $R^{13}$  und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocamino-  
 55 propyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Copropropylendiamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C<sub>12-15</sub> Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylanopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

60

## Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest R<sup>19</sup>CO einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure R<sup>19</sup>COOH tragen, wobei R<sup>19</sup> ein gesättigter oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-22</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z. B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z. B. Sodium Cocoyl Glut-

# DE 199 18 267 A 1

amate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

Vorzugsweise werden die Amphotenside, insbesondere Alkylamidobetaine, in Mengen von 0,1 bis 14,9 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.-%, beispielsweise 2 bis 7 Gew.-%, eingesetzt.

## Nichtionische Tenside

5

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Blockpolymere und Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glykotenside, wie Alkylpolyglykoside und Fettsäureglucoside. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglucoside.

10

Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside sind die Alkylpolyglucoside, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langketiger Fettalkohol oder ein Gemisch langketiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylketten ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1,1 bis 3, äußerst bevorzugt 1,1 bis 1,7, beträgt.

15

Vorzugsweise werden ein oder mehrere nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglykoside, in Mengen von 0,1 bis 14,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% und äußerst bevorzugt 1,5 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 2 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Handgeschirrspülmittel

(a) 0,2 bis 49,8 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, anionische Tenside, insbesondere Fettalkoholethersulfate,

25

(b) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, Amphotenside, insbesondere Alkylamidobetaine, und

(c) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglucoside.

## Mikrokapseln

30

Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Kapseln und Kapselmaterialien bzw. Sphären und Sphärenmaterialien, wie z. B. Hallerest Microcapsules (Kapselmaterial: Gelantine, Gummi Arabicum), Coletica Thalaspheres (Kapselmaterial: maritimes Collagen), Lipotec Millicapseln (Kapselmaterial: Alginsäure, Agar-Agar), Induchem Unispheres (Kapselmaterial: Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); Unicerin C30 (Kapselmaterial: Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), Kobo Glycospheres (Kapselmaterial: modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), Softspheres (Kapselmaterial: modifiziertes Agar-Agar), Kuhs Probiol Nanospheres (Kapselmaterial: Phospholipide) und andere, einsetzen.

35

Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt eiförmig bzw. ellipsoid geformt oder näherungsweise kugelförmig. Der Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach Wirkstoff und Anwendung zwischen 100 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 mm liegen. Der bevorzugte Durchmesser liegt im Bereich zwischen 0,1 mm und 7 mm, besonders bevorzugt sind Mikrokapseln mit einem Durchmesser zwischen 0,4 mm und 5 mm.

40

Wirkstoffe im Sinne der Erfindung sind unter anderem dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E,D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z. B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z. B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe. Wirkstoffe im Sinne der Erfindung sind zudem antibakterielle Wirkstoffe, wie z. B. Benzoesäure, Milchsäure, Salicylsäure, Sorbinsäure oder deren Mischungen bzw. deren Salze sein. Unter Wirkstoffen im Sinne der Erfindung sind weiterhin ätherische Öle wie z. B. Parfüms, Limonen, Geraniol, Nerol sowie Additive zur Verbesserung des Spülgutglanzes wie z. B. Essig zu verstehen. Zur Verbesserung des Erscheinungsbildes Farbstoffe, Farbpigmente oder Perlglanzkomponenten beigemischt werden.

45

Demgemäß enthält das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel in einer bevorzugten Ausführungsform Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Vertreter aus der Gruppe, umfassend dermatologisch wirksame Substanzen, antibakterielle Wirkstoffe, ätherische Öle und Additive zur Verbesserung des Spülgutglanzes sowie des Erscheinungsbildes, eingeschlossen sind.

50

Die Freisetzung des Wirkstoffes aus den Mikrokapseln kann sowohl durch Zerreissen der Mikrokapseln während des Reinigungsprozesses als auch durch Aufbrechen mittels einer geeigneten Dosiereinrichtung erfolgen. Denkbar ist auch eine Freisetzung des Wirkstoffes durch Veränderung der Temperatur (Einbringen in warme Spülflotte), durch Verschiebung des pH-Wertes, Veränderung des Elektrolytgehaltes, usw.

55

Der Gehalt an Mikrokapseln beträgt üblicherweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% und äußerst bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-%, wobei das erfindungsgemäße Mittel ausschließlich gleichartige Mikrokapseln oder aber auch Mischungen verschiedenartiger Mikrokapseln enthalten kann.

60

Die für die erfindungsgemäßen Mittel günstige Viskosität liegt bei 20°C und einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup> zwischen 300 und 20.000 mPa · s, vorzugsweise zwischen 700 und 15.000 mPa · s, besonders bevorzugt zwischen 1.000 und 10.000 mPa · s, bzw. bei 20°C und einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> zwischen 500 und 18.000 mPa · s, vorzugsweise zwischen 700 und 13.000 mPa · s, besonders bevorzugt zwischen 900 und 10.000 mPa · s, insbesondere zwischen 1.100 und 8.000 mPa · s, äußerst bevorzugt zwischen 1.300 und 6.500 mPa · s, beispielsweise zwischen 1.000 und 4.000 mPa · s.

65

Für günstige Lagereigenschaften bevorzugte Werte der Nullscherviskosität  $\eta_0$  liegen zwischen 100 bis 5.000 Pa · s, bevorzugt zwischen 200 und 3.000 Pa · s.

Viele der erfundungsgemäß untersuchten Mischungen zeigen ein zeitlich veränderliches Viskositätsprofil. Dies ist besonders wünschenswert, da beim Produktionsprozeß eine dünnflüssigere Masse bevorzugt wird, im Punkte Lagerstabilität und Verwendungskomfort aber auf höherviskose Produkte Wert gelegt wird.

Die Viskosität der erfundungsgemäßen Mittel kann durch das Polymer eingestellt werden. Die erforderlichen Mengen können hierbei von Polymer zu Polymer verschieden sein. Auch die verwendete Tensidzusammensetzung spielt bei der Mengenwahl ebenso eine Rolle wie die Gegenwart von Lösungsvermittlern.

Als Lösungsvermittler, etwa für Farbstoffe und Parfümöl, können beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, Glycerin und andere ein- und mehrwertige Alkohole sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest dienen.

Zur Stabilisierung des erfundungsgemäßen Handgeschirrspülmittels insbesondere bei hohem Tensidgehalt können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze, allein oder in Mischung zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure beimengt, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann – insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% – zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflußt diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

Anstelle oder zusätzlich zu den Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen können zur Viskositätsregulierung auch andere organische Säuren bzw. deren Salze, wie beispielsweise Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumcitrat und Natriumtartrat, sowie anorganische Salze, wie z. B. Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, oder auch Salze der vorgenannten Anionen mit anderen Alkali- bzw. Erdalkalimetallen einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden.

Eine weitere vorteilhafte Komponente der erfundungsgemäßen Mittel sind Lösungsmittel, insbesondere niedere Alkohole, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol, besonders bevorzugt Ethanol. Sie tragen zur Einarbeitung von Parfüm und Farbstoff bei, verhindern die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und haben Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität kann gesenkt werden, indem man die Lösemittelmenge erhöht. Zuviel Lösungsmittel bewirkt jedoch ein zu starkes Absinken der Viskosität. Daher sind erfundungsgemäß Lösungsmittel üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, beispielsweise 5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Eine weiterhin verbesserte Reinigungsleistung, besonders bei angebranntem Schmutz, erhält man bei der Verwendung von Abrasivstoffen, bevorzugt wasserlöslichen Abrasivstoffen, insbesondere Alkafimetallbicarbonat, Alkalimetallsulfat.

Daneben können noch weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfümstoffe, Perglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z. B. Cutina® AGS der Fa. Henkel KGaA, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z. B. die Euperlane® der Fa. Henkel KGaA), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren sowie Konservierungsmittel, in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein.

Der pH-Wert der erfundungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Citronensäure oder NaOH, eingestellt werden, wobei – im wesentlichen wegen der geforderten Handverträglichkeit – ein Bereich von 5 bis 8, vorzugsweise 5,5 bis 7,5, insbesondere 5,7 bis 7 bevorzugt ist.

Die erfundungsgemäßen Handgeschirrspülmittel lassen sich durch durch Zusammenführen der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengeführt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Schließlich wird das Polymer zugegeben, gegebenenfalls in Form einer wässrigen Lösung, um dessen homogenes Auflösen zu erleichtern. Anschließend wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt und zuletzt die Mikrokapseln untergemischt.

50

## Beispiele

Die erfundungsgemäßen Mittel E1 bis E16 wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und ihr pH-Wert, ihre Viskosität und ihre Lagerstabilität bestimmt.

Die Zusammensetzungen der erfundungsgemäßen Mittel E1 bis E16 in Gew.-% sowie die bestimmten Eigenschaften sind in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben. Zusätzlich enthält eine Reihe der erfundungsgemäßen Mittel E1 bis E16 Spuren von Farbstoff. Der pH-Wert der erfundungsgemäßen Mittel E1 bis E16 wurde mit Citronensäure auf Werte zwischen 5,5 und 7 eingestellt.

Die Viskosität der erfundungsgemäßen Mittel E1 bis E16 wurde bei 20°C nach Brookfield bestimmt (Viskosimeter Brookfield LV DV II+; Spindel 25; Drehfrequenz 30 min<sup>-1</sup>).

60 Die Stabilität der Mittel wurde geprüft, indem die Mittel nach jeweils vierwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur von 20°C, bei erhöhter Temperatur von 40°C bzw. in der Kälte bei einer Temperaturen von 5°C visuell beurteilt wurden. Keines der Mittel zeigte – unabhängig von der Lagertemperatur – nach 4 Wochen eine visuell wahrnehmbare Veränderung, insbesondere war weder eine Änderung der Form der Kapseln noch ihrer räumlichen Verteilung im Mittel zu beobachten.

65

# DE 199 18 267 A 1

Tabelle 1

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	
C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	12,0	12,0	18,0	24,0	18,0	15,0	15,0	5
C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	-	-	-	-	3,0	2,5	-	
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	4,0	6,0	3,0	2,3	3,3	
Ethanol	5,0	5,0	5,0	6,0	5,0	5,0	5,0	
Parfum	0,35	0,35	0,5	0,6	0,5	0,35	0,35	10
Polymer (Aculyn® 33)	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,3	
Mikrokapsel (Lipotec Typ III)	0,5	-	-	-	-	-	-	
Mikrokapsel (Lipotec Typ II ML 210)	-	0,5	-	-	-	-	-	
Mikrosphären (Unispheres AGE-527)	-	-	0,2	-	-	-	-	
Mikrosphären (Unispheres YE-501)	-	-	-	0,6	-	-	-	15
Mikrokapsel (Lipotec Typ I ML 200)	-	-	-	-	0,5	-	-	
Mikrokapsel (Hallcrest HC 879)	-	-	-	-	-	0,3	-	
Mikrokapsel (Lipotec Typ II ML 211)	-	-	-	-	-	-	0,8	
Wasser ad	100	100	100	100	100	100	100	20
pH-Wert	6,2	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,1	
Viskosität bei 20 °C [mPa·s]	3500	3400	7300	17300	9600	5300	5300	
Spülleistung an Fettschmutz I 8 g/l [%]	100	100	113	127	107	105	108	
Spülleistung an Fettschmutz II 8 g/l [%]	89	89	138	164	127	113	113	
Spülleistung an Mischschmutz 8 g/l [%]	82	82	115	153	118	105	94	25
Spülleistung an Fettschmutz I 4 g/l [%]	-	-	95	103	-	-	-	
Spülleistung an Fettschmutz II 4 g/l [%]	-	-	71	89	-	-	-	
Spülleistung an Mischschmutz 4 g/l [%]	-	-	67	88	-	-	-	30

Tabelle 2

	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	
C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-	13,8	-	-	-	-	35
C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	12,0	11,7	-	12,0	13,5	12,0	12,0	
C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	2,0	1,0	3,0	2,0	2,0	-	2	
Cocoamidopropylbetain	1,5	1,5	4,8	1,5	1,3	2,5	1,5	
Ethanol	5,0	5,0	5,5	5,0	-	6,0	5,5	
Parfum	0,35	0,35	0,2	0,35	0,5	0,35	0,7	
Perlglanzcompound (Euperlan® PK 3000)	-	2,5	2,5	-	-	-	-	
Natriumchlorid	-	-	-	-	0,7	-	-	
Polymer (Aculyn® 33)	2,0	2,0	-	-	-	-	-	45
Polymer (Acusol® 830)	-	-	2,5	-	-	-	1,5	
Polymer (Carbopol® ETD 2623)	-	-	-	1,0	-	-	-	
Polymer (Carbopol® AQUA 30)	-	-	-	-	1,5	-	-	
Polymer (Carbopol® 1382)	-	-	-	-	-	1,0	-	50
Polymer (Keltrol® RD)	-	-	-	-	-	-	2,0	
Mikrokapsel (Lipotec Typ I ML 051)	0,5	-	-	0,2	-	-	0,8	
Mikrosphären (Unispheres RE 508)	-	0,4	-	-	-	-	-	
Mikrokapsel (Lipotec Typ II ML 211)	-	-	0,6	-	-	-	-	
Mikrosphären (Unicerin C 30)	-	-	-	-	0,3	0,3	-	55
Wasser ad	100	100	100	100	100	100	100	
pH-Wert	6,1	6,0	5,7	6,6	6,5	6,6	6,5	
Viskosität bei 20 °C [mPa·s]	1400	1500	12800	4700	6500	640	1000	
Spülleistung an Fettschmutz I 8g/10l [%]	96	-	-	96	98	100	96	
Spülleistung an Fettschmutz II 8g/10l [%]	87	-	-	87	91	89	87	
Spülleistung an Mischschmutz 8g/10l [%]	76	-	-	76	84	82	76	60

Tabelle 3

		E15	E16
5	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	31,5	35,0
	C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	1,5	7,5
	Cocoamidopropylbetain	7,0	7,5
10	Dicarbonsäuregemisch (Sokalan® DCS Na)	2,0	3,3
	Ethanol	5,0	6,0
	Parfüm	0,7	0,8
	Polymer (Aculyn® 33)	4,0	2,0
15	Mikrosphären (Unispheres RE 508)	-	1,5
	Mikrokapsel (Lipotec Typ II ML 211)	0,8	-
	Wasser ad	100	100
	pH-Wert	6,5	6,5
20	Viskosität bei 20 °C [mPa·s]	8000	5000
	Spülleistung an Fettschmutz I 4g/10l [%]	109	-
	Spülleistung an Fettschmutz II 4g/10l [%]	116	-
	Spülleistung an Mischschmutz 4g/10l [%]	117	-

25 Die eingesetzten Mikrokapseln waren aus einem Abstand von etwa 0,5 m mit bloßem Auge gut sichtbar. Der Durchmesser der Mikrokapseln betrug  $0,8 \pm 0,4$  mm in Rezeptur E1,  $2 \pm 0,5$  mm in den Rezepturen E2, E7, E10 und E15 sowie  $4 \pm 0,5$  mm in den Rezepturen E5, E8, E11 und E14.

Die Spülleistung der erfindungsgemäßen Rezepturen wurde größtenteils – bis auf E9, E10 und E16 – ebenfalls ermittelt. Die Bestimmung wurde in einer halbautomatischen Tellertest-Apparatur unter Einsatz von zwei verschiedenen reinen Fettanschmutzungen I und II bzw. einer fetthaltigen Mischanschmutzung in einer Anwendungskonzentration von 4 und/oder 8 g/10 l bestimmt. Dabei wurden bei einer konstanten Temperatur von 40 bzw. 45°C in 5 l Wasser einer Härte von 16° unter konstanten Bedingungen im Vergleich zu einem hochwertigen klassischen Handgeschirrspülmittel als Laborstandard mit dem Testschmutz angeschmutzte Teller gespült, bis der – vor Versuchbeginn gebildete – Schaum zerstört war und die Teller nicht mehr sauber wurden. Die Konzentration des Mittels betrug hierbei 4 bzw. 8 g pro Liter Wasser. 30 Die Anzahl der gespülten Teller ist in den Tabellen 1 bis 3 prozentual in Relation zu einem als 100% gesetzten handelsüblichen leistungsstarken Handgeschirrspülmittel als Spülleistung an jeweiligen Schmutz bei der jeweils angegebenen Konzentration aufgeführt.

35 Insbesondere die Mittel E3 bis E7 sowie E15 belegen durch ihre hohe Spülleistung die Überlegenheit erfindungsgemäßer Handgeschirrspülmittel.

#### 40 Patentansprüche

1. Verdicktes wässriges tensidhaltiges Mittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, enthaltend Aniontensid, Amphotensid, Polymer und Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Inhaltsstoffe des Mittels ganz oder teilweise eingeschlossen sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 0,01 und 10 Gew.-% Mikrokapseln enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Mikrokapseln eines Durchmessers entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung von 100 nm bis 10 mm, vorzugsweise 0,1 mm bis 7 mm, enthält.
4. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Vertreter aus der Gruppe, umfassend dermatologisch wirksame Substanzen, antibakterielle Wirkstoffe, ätherische Öle und Additive zur Verbesserung des Spülglanzes sowie des Erscheinungsbildes, eingeschlossen sind, enthält.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Polymer enthält.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Polymer aus der Gruppe der Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere, und Polysaccharide, vorzugsweise Heteropolysaccharide, enthält.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es es Aniontensid aus der Gruppe der aliphatischen Sulfate, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate und Monoglyceridsulfate, der aliphatischen Sulfonate, insbesondere Alkansulfonate, Oleinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylathersulfonate, Estersulfonate und Lingninsulfonate, der Alkylbenzolsulfonate, der Fettsäurecyanamide, der Sulfobornsteinsäureester, der Fettsäureisethionate, der Acylaminoalkansulfonate, der Fettsäuresarcosinate, der Ethercarbonsäuren und der Alkyl(ether)phosphate, vorzugsweise Fettalkoholethersulfate, enthält.
8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Amphotensid aus der Gruppe der Betaine, Aminoxide, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren und acyierte Aminosäuren, vorzugsweise Betain, insbesondere Carbobetain, enthält.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.

# DE 199 18 267 A 1

10. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß es Alkylpolyglykoside, vorzugsweise Alkylpolyglucoside, enthält.

11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es

- (a) 0,2 bis 49,8 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, anionische Tenside, insbesondere Fettalkoholethersulfate,
- (b) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, Amphotenside, insbesondere Alkylamidobetaine,
- (c) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglucoside, und

enthält.

12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Fettalkoholsulfate enthalten sind.

13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es insgesamt 0,2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, Tenside enthält.

14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösungsmittel, beispielsweise ein oder mehrere niedermolekulare Alkohole, z. B. Ethanol, bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 12 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 10 Gew.-%, enthalten ist.

15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze, allein oder in Mischung, und/oder andere organische Säuren bzw. deren Salze oder anorganische Salze enthält.

16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 20°C und einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> eine Viskosität zwischen 500 und

18. 000 mPa · s, vorzugsweise zwischen 700 und 13.000 mPa · s, besonders bevorzugt zwischen 900 und 10.000 mPa · s, aufweist.

17. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere Abrasivstoffe, UV-Stabilisatoren, Parfümstoffe, Perglanzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren sowie Konservierungsmitteln, enthält.

18. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche als Handgeschirrspülmittel.

19. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche als Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**